

ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ (ΟΒΙ)

ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟ

Βεβαιώνουμε ότι τα έγγραφα που συνοδεύουν το πιστοποιητικό αυτό, είναι ακριβή και πιστά αντίγραφα της κανονικής αίτησης για Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας, με αριθμό **20020100253**, που κατατέθηκε στον Οργανισμό Βιομηχανικής Ιδιοκτησίας στις **30/05/2002**, από το **ΕΚΕΦΕ** «**ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ**», Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής, τον κο **Ευάγγελο Γογγολίδη** και τον κο **Παναγιώτη Αργείτη**, που εδρεύουν στο Τέρμα Πατριάρχου Γρηγορίου, 15310, Αγία Παρασκευή.

Μαρούσι, 30/05/2003

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Για τον Ο.Β.Ι.
Ο Κεντρικός Διευθυντής

Εμμανουήλ Σαμουηλίδης



ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ

ΑΙΤΗΣΗ ΓΙΑ ΧΟΡΗΓΗΣΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ (Δ.Ε.)

Ή

ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ (Δ.Τ.)

Ή

ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟΥ ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (Π.Υ.Χ.)

ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑΚΗ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗ

Αριθμός αίτησης:	20020100253	01
Ημερομηνία παραλαβής:	30 ΜΑΐΟΥ 2002	
Ημερομηνία κατάθεσης:	30 ΜΑΐΟΥ 2002	

Με την αίτηση αυτή ζητείται:

<input checked="" type="checkbox"/>	ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ (Δ.Ε.)	02
<input type="checkbox"/>	ΔΙΠΛΩΜΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ (Δ.Τ.) ΣΤΟ Δ.Ε. με αριθμό:	
<input type="checkbox"/>	ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟ ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (Π.Υ.Χ.)	

Η αίτηση αυτή είναι τημηματική της αίτησης με αριθμό:

ΤΙΤΛΟΣ ΤΗΣ ΕΦΕΥΡΕΣΗΣ:	03
ΥΛΙΚΑ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΠΟΛΥΕΔΡΙΚΕΣ ΟΛΙΓΟΜΕΡΕΙΣ ΣΙΛΕΝΑΜΙΣΟΞΑΝΕΣ	

ΚΑΤΑΘΕΤΗΣ		04	
όνομα ή επωνυμία:	ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ», Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής		
διεύθυνση ή έδρα:	Τέρμα Πατριάρχου Γρηγορίου, 153 10 Αγία Παρασκευή Αττικής		
εθνικότητα:			
τηλέφωνο:	6503223	τέλεξ:	
τέλεφαξ:	6511723		05
2	ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΚΑΤΑΘΕΤΕΣ ΣΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ ΦΥΛΛΟ ΧΑΡΤΙΟΥ		
αριθμός			



ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ

ΕΝΤΥΠΟ ΓΙΑ
ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΚΑΤΑΘΕΤΕΣ

ΑΙΤΗΣΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ (ΔΕ)

Ή

ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΔΤ)

Ή

ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟΥ ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (ΠΥΧ)

Εγγραφή στην ΕΠΙ

Αριθμός αίτησης:	20020100253	19
Ημερομηνία παραλαβής:	30 ΜΑΙ. 2002	
Ημερομηνία κατάθεσης:	30 ΜΑΙ. 2002	

ΚΑΤΑΘΕΤΗΣ				20
όνομα ή επωνυμία: Ευάγγελος Γογγολίδης				
διεύθυνση ή έδρα: ΕΚΕΦΕ “ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ”, Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής Τέρμα Πατριάρχου Γρηγορίου, 153 10 Αγ.Παρασκευή Αττικής				
εθνικότητα: Ελληνική				
τηλέφωνο:	6503237	τέλεξ:		τέλεφαξ: 6511723

ΚΑΤΑΘΕΤΗΣ				21
όνομα ή επωνυμία: Παναγιώτης Αργείτης				
διεύθυνση ή έδρα: ΕΚΕΦΕ “ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ”, Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής Τέρμα Πατριάρχου Γρηγορίου, 153 10 Αγ.Παρασκευή Αττικής				
εθνικότητα: Ελληνική				
τηλέφωνο:	6503114	τέλεξ:		τέλεφαξ: 6511723
ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΚΑΤΑΘΕΤΕΣ ΣΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ ΦΥΛΛΟ ΧΑΡΤΙΟΥ.				

αριθμός



ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΦΕΥΡΕΤΗ²³

(Συμπληρώνεται στην περίπτωση που ο καταθέτης είναι νομικό πρόσωπο,
ή ο καταθέτης δεν είναι και εφευρέτης, ή ο μόνος εφευρέτης)

Αριθμός αίτησης:

20020100253

Ημερομηνία κατάθεσης:

30 ΜΑΙ. 2002

Αίτηση για:

<input checked="" type="checkbox"/>	ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ (Δ.Ε.)
	ΔΙΠΛΩΜΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ (Δ.Τ.) ΣΤΟ Δ.Ε. με αριθμό:
	ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟ ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (Π.Υ.Χ.)

Δηλώνω(ουμε) ως εφευρέτη(ες) στην παραπάνω αίτηση για χορήγηση Ελληνικού τίτλου προστασίας τον(τους):

ΕΦΕΥΡΕΤΗΣ (δινομα/διεύθυνση):

Ευάγγελος Γογγολίδης, Ινστ. Μικροτηλεκτρονικής ΕΚΕΦΕ «Δ», Τέρμα Πατριάρχου Γρηγορίου,
153 10 Αγ. Παρασκευή Αττικής

Παναγιώτης Αργείτης, Ινστ. Μικροτηλεκτρονικής ΕΚΕΦΕ «Δ», Τέρμα Πατριάρχου Γρηγορίου,
153 10 Αγ. Παρασκευή Αττικής

Ο καταθέτης απέκτησε το δικαίωμα κατάθεσης Ελληνικού τίτλου προστασίας:

X

Λόγω σύμβασης μεταβίβασης δικαιωμάτων από: / /

Λόγω κληρονομικής διαδοχής.

Λόγω συμβατικής σχέσης εργοδότη - εργαζόμενου (επαγγελματική εξαρτημένη εφεύρεση).

Με βάση το καταστατικό της εταιρείας.

2

ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΕΦΕΥΡΕΤΕΣ ΣΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ ΦΥΛΛΟ ΧΑΡΤΙΟΥ.

αριθμός

ΥΠΟΓΡΑΦΗ(ΕΣ) ΤΟΥ(ΤΩΝ) ΚΑΤΑΘΕΤΗ(ΩΝ) ή ΤΟΥ(ΤΩΝ) ΠΛΗΡΕΞΟΥΣΙΟΥ(ΩΝ)

Τόπος:

Αγ. Παρασκευή Αττικής

Ε. Γογγολίδης

Π. Αργείτης

Ημερομηνία:

29/5/2002

Καθ. Δ. Ιθακήσιος

Διητής & Πρόεδρος ΔΣ ΕΚΕΦΕ «Δ»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΦΕΥΡΕΤΗ²³

(Συμπληρώνεται στην περίπτωση που ο καταθέτης είναι νομικό πρόσωπο,
ή ο καταθέτης δεν είναι και εφευρέτης, ή ο μόνος εφευρέτης)

Αριθμός αίτησης:

20020100253

Ημερομηνία κατάθεσης:

30 ΜΑΐΟΥ 2002

Αίτηση για:

<input checked="" type="checkbox"/>	ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ (Δ.Ε.)
<input type="checkbox"/>	ΔΙΠΛΩΜΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ (Δ.Τ.) ΣΤΟ Δ.Ε. με αριθμό:
<input type="checkbox"/>	ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟ ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (Π.Υ.Χ.)

Δηλώνω(ουμε) ως εφευρέτη(ες) στην παραπάνω αίτηση για χορήγηση Ελληνικού τίτλου προστασίας τον(τους):

ΕΦΕΥΡΕΤΗΣ (όνομα/διεύθυνση):

Βασίλειος Μπέλλας Ινστ. Μικροηλεκτρονικής ΕΚΕΦΕ «Δ», Τέρμα Πατριάρχου Γρηγορίου,
153 10 Αγ. Παρασκευή Αττικής

Ευαγγελία Τέγου Ινστ. Μικροηλεκτρονικής ΕΚΕΦΕ «Δ», Τέρμα Πατριάρχου Γρηγορίου,
153 10 Αγ. Παρασκευή Αττικής

Ο καταθέτης απέκτησε το δικαίωμα κατάθεσης Ελληνικού τίτλου προστασίας:

<input checked="" type="checkbox"/>

Λόγω σύμβασης μεταβίβασης δικαιωμάτων από: / /

Λόγω κληρονομικής διαδοχής.

Λόγω συμβατικής σχέσης εργοδότη - εργαζόμενου (υπηρεσιακή ~~ή εργατική μετακίνηση~~).

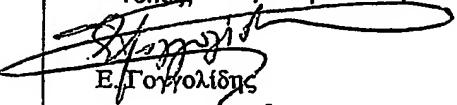
Με βάση το καταστατικό της εταιρείας.

ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΕΦΕΥΡΕΤΕΣ ΣΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ ΦΥΛΛΟ ΧΑΡΤΙΟΥ.

αριθμός

ΥΠΟΓΡΑΦΗ(ΕΣ) ΤΟΥ(ΤΩΝ) ΚΑΤΑΘΕΤΗ(ΩΝ) ή ΤΟΥ(ΤΩΝ) ΠΛΗΡΕΞΟΥΣΙΟΥ(ΩΝ)

Τόπος: Αγ. Παρασκευή Αττικής


Ε. Γεωργολόπουλος


Π. Αργείτης

Ημερομηνία

29/5/2002

Καθ. Δ. Ιθακήσιος
Διεύθυντος & Πρόεδρος ΔΣ. ΕΚΕΦΕ «Δ»

ΕΦΕΥΡΕΤΗΣ

X

Ο(ι) καταθέτης(ες) είναι ο(οι) μοναδικός(οι) εφευρέτης(ες).

Έντυπο ορισμού του(των) εφευρέτη(ών) επισυνάπτεται.

07

ΑΞΙΩΣΕΙΣ

Αριθμός αξιώσεων:

10

08

ΔΗΛΩΣΗ ΠΡΟΤΕΡΑΙΟΤΗΤΑΣ

(αριθμός - ημερομηνία - χώρα προέλευσης)

09

ΠΛΗΡΕΞΟΥΣΙΟΣ

όνομα:

διεύθυνση:

τηλέφωνο:

τέλεξ:

τέλεφαξ:

10

ΑΝΤΙΚΛΗΤΟΣ

όνομα:

Ευάγγελος Γογγολίδης
ΕΚΕΦΕ "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ", Ινστιτούτο Μικροτηλεκτρονικής
Τέρμα Πατριάρχου Γρηγορίου, 153 10 Αγ.Παρασκευή Αττικής

τηλέφωνο: 6503237

τέλεξ:

τέλεφαξ: 6511723

11

ΔΙΕΘΝΗΣ ΕΚΘΕΣΗ

Η εφεύρεση παρουσιάστηκε σε επίσημα αναγνωρισμένη έισθετη, σύμφωνα με το ν. 5562/1992,
ΦΕΚ 221Α/32.
Σχετική βεβαίωση επισυνάπτεται.

12

ΥΠΟΓΡΑΦΗ(ΕΣ) ΤΟΥ(ΤΩΝ) ΚΑΤΑΘΕΤΗ(ΩΝ) ή ΤΟΥ(ΤΩΝ) ΠΛΗΡΕΞΟΥΣΙΟΥ(ΩΝ)

Τόπος: Αγ. Παρασκευή Αττικής

Ε. Γογγολίδης

Ημέραιντα 29/5/2002

Π.Αργείτης

Καθ. Δ. Ιθακήσιος
Δάλτης & Πρόεδρος Δ.Σ. ΕΚΕΦΕ"Δ"

ΠΑΡΑΚΑΛΟΥΜΕ Η ΑΙΓΑΙΝΗ ΝΑ ΕΙΝΑΙ ΔΙΑΚΤΥΛΟΓΡΑΦΗΜΕΝΗ ΙΔΙΩΣ ΚΑΙ ΤΟ ΟΝΟΜΑ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΠΟΓΡΑΦΗ.
ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΝΟΜΙΚΟΥ ΠΡΟΣΟΠΟΥ ΕΛΛΑΣΤΗΛΟΓΡΑΦΗΘΕΙ ΚΑΙ Η ΙΔΙΩΤΗ ΤΟΥ ΥΠΟΓΡΑΦΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗ

13

Περιγραφή

5 Υλικά Λιθογραφίας με βάση πολυμερή που περιέχουν πολυεδρικές ολιγομερείς σιλεναμισοξάνες

Η εφεύρεση αυτή αναφέρεται σε νέα υλικά για λιθογραφία στην περιοχή του 10 υπεριώδους, περιλαμβανομένης της περιοχής των 157 nm και της περιοχής του άπω υπεριώδους, και για λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης. Η ανάγκη για νέα πολυμερικά υλικά λιθογραφίας προκύπτει από την απαίτηση για ανάπτυξη ηλεκτρονικών διατάξεων και κυκλωμάτων που έχουν διαρκώς μειούμενες διαστάσεις και ως εκ 15 τούτου αποτελεσματικότερη λειτουργία. Η τάση αυτή για σμίκρυνση των διαστάσεων οδηγεί στην υιοθέτηση πηγών ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπουν σε όλο και μικρότερα μήκη κύματος ή στην υιοθέτηση πηγών δέσμης ηλεκτρονίων ή 20 ιόντων. Σύμφωνα με την έρευνα που λαμβάνει χώρα διεθνώς στο συγκεκριμένο τομέα κατά τα τελευταία χρόνια, συστήματα έκθεσης που εκπέμπουν στο υπεριώδες, και συγκεκριμένα στα 248 nm ή 193 nm έχουν υιοθετηθεί σταδιακά και 25 χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο σήμερα από την βιομηχανία κατασκευής ημιαγωγικών διατάξεων. Στα επόμενα χρόνια αναμένεται ότι θα εισαχθούν συστήματα έκθεσης που βασίζονται σε laser F₂ (157 nm) προκειμένου να διατηρηθεί η πορεία προς μικρότερες διαστάσεις ενώ στη συνέχεια θεωρείται πολύ πιθανή η εισαγωγή πηγών που εκπέμπουν στην περιοχή των 13 nm.

25 Η εισαγωγή νέων πηγών λιθογραφίας επιβάλλει κάθε φορά την ανάπτυξη νέων πολυμερικών υλικών λιθογραφίας κατάλληλων για την συγκεκριμένη περιοχή μήκους κύματος έκθεσης. Στα πλαίσια αυτά αναπτύσσεται σήμερα ιδιαίτερα έντονη δραστηριότητα διεθνώς με στόχο την ανάπτυξη πολυμερικών υλικών λιθογραφίας κατάλληλων για έκθεση στα 157 nm. Στο μήκος κύματος αυτό δύμως είναι ιδιαίτερα 30 δύσκολη η επιλογή κατάλληλων συστατικών για τα πολυμερικά υλικά λιθογραφίας επειδή οι περισσότερες οργανικές ενώσεις παρουσιάζουν ανεπίτρεπτα υψηλές τιμές απορρόφησης (R. R. Kunz, T. M. Bloomstein, D. E. Hardy, R. B. Goodman, D. K. Downs, J. E. Curtin, *Proc. SPIE* 1999, 3678, 13). Σχετική μείωση των τιμών απορρόφησης επιτυγχάνεται μόνο σε πολυμερικά υλικά με σημαντική περιεκτικότητα 35 σε δεσμούς C-F ή Si-O και ως εκ τούτου η ερευνητική προσπάθεια κατευθύνεται κυρίως προς την ανάπτυξη υλικών πλούσιων στις δύο αυτές κατηγορίες δεσμών (R.

Sooriyakumaran, D. Fenzel-Alexander, N. Fender, G. M. Wallraff, R. D. Allen, *Proc. SPIE* 2001, 4345, 319 και B. C. Trinque, T. Chiba, R. J. Hung, C. R. Chambers, M. J. Pinnow, B. P. Osburn, H. V. Tran, J. Wunderlich, Y. Hsieh, B. H. Thomas, G. Shafer, D. D. DesMarteau, W. Conley, C. G. Willson, *J. Vac. Sci. Technol. B* 2002, 20(2),

5 531).

Ειδικά για την περίπτωση των πολυμερικών υλικών που είναι πλούσια σε δεσμούς Si-O υπάρχει και εκτεταμένη βιβλιογραφία που αφορά την χρήση τους για λιθογραφία σε άλλα μήκη κύματος. Συνήθως η χρήση αυτή αφορά υλικά αρνητικού

10 τόνου (Q. Lin, A. Katnani, T. Brunner, C. DeWan, C. Fairchok, D. La Tulipe, J.

Simons, K. Petrillo, K. Babich, D. Seeger, M. Angelopoulos, R. Sooriyakumaran, G. Wallraff, D. Hofer, *Proc. SPIE* 1998, 3333, 278), πρόσφατα όμως έχει αναφερθεί η χρήση πολυμερών που περιέχουν πολυεδρικές ολιγομερείς σιλεναμισοξάνες ως συστατικών για ενίσχυση της αντίστασης στην εγχάραξη σε υλικά θετικού τόνου για λιθογραφία 193 nm (H. Wu, Y. Hu, K. E. Gonsalves, M. J. Yacaman, *J. Vac. Sci.*

15 *Technol. B* 2001, 19(3), 851). Οι πολυεδρικές ολιγομερείς σιλεναμισοξάνες που χρησιμοποιήθηκαν στην περίπτωση αυτή εχουν αποκλειστικά κυκλοπεντυλικούς υποκαταστάτες.

Για λιθογραφία απλής επίστρωσης, τα υμένια των φωτοευαίσθητων πολυμερικών υλικών πρέπει να έχουν κατάλληλη τιμή απορρόφησης (συνήθως μικρότερη από 0,5)

20 προκειμένου να μπορούν να εμφανιστούν σε ολόκληρο το πάχος τους. Σε πολλές περιπτώσεις στα 157 nm και στα 13nm , το υμένιο του φωτοευαίσθητου υλικού έχει πολύ μεγαλύτερη απορρόφηση, όπως συμβαίνει στην περίπτωση π.χ. των φωτοευαίσθητων υλικών με βάση αρωματικά, ακρυλικά, και γενικά ανθρακικά πολυμερή, γεγονός που καθιστά αναγκαία τη μείωση του πάχους των 25 φωτοευαίσθητων πολυμερικών υλικών συχνά κάτω των 100 nm. Όμως, με τέτοια μικρά πάχη δεν είναι δυνατή η μεταφορά σχήματος με εγχάραξη σε πλάσμα (που ακολουθεί τη λιθογραφία), αφού το λεπτό πολυμερές δεν θα αντέξει τη διεργασία πλάσματος.

Σαν ενναλακτική λύση προτείνεται διστρωματική λιθογραφία με φωτοευαίσθητο

30 πολυμερικό υλικό που περιέχει ανόργανο στοιχείο, το οποίο δημιουργεί μή πτητικά οξείδια. Στην διστρωματική λιθογραφία, το υπόστρωμα αρχικά καλύπτεται με ένα παχύ επίπεδο πολυμερικό υμένιο. Στην κορυφή αυτού του υμενίου, επιστρώνεται ένα λεπτό φωτοευαίσθητο υμένιο, το οποίο κατόπιν εκτίθεται και εμφανίζεται υγρά. Εάν

το φωτοευαίσθητο υλικό περιέχει στοιχείο που δίνει μή πτητικά οξείδια (βλέπε π.χ.

M. Hatzakis, J. Paraszczak, J. Shaw, Proc. Microcircuit Engnrg. Lausane, σελ. 396, 1981 για οργανοπυριτικά υλικά), η δομή μπορεί να εμφανιστεί ξηρά σε πλάσμα οξυγόνου. Οι περιοχές του επίπεδου πολυμερούς οι οποίες έχουν καλυφθεί με το οργανοπυριτικό φωτοευαίσθητο υλικό προστατεύονται, ενώ οι λοιπές περιοχές 5 απομακρύνονται με εγχάραξη. Συνεπώς, το σχήμα αρχικώς μεταφέρεται (εγχαράσσεται) πάνω στο πολυμερικό στρώμα, πριν να λάβει χώρα η εγχάραξη του υποστρώματος. Σημαντική απαίτηση σε τέτοιες διαδικασίες είναι η τελική πάνω και πλευρική επιφάνεια του δείγματος μετά την κατεργασία της ξηρής εμφάνισης να έχουν αμελητέα τραχύτητα.

10

ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΕΦΕΥΡΕΣΗΣ

Αντικείμενο της εφεύρεσης αυτής είναι να εισάγει μία κατινύργια κατηγορία υλικών λιθογραφίας με βάση νέα ομοπολυμερή και συμπολυμερή που χαρακτηρίζονται από 15 την παρουσία πολυεδρικών ολιγομερών σιλεναμισοξανών στο μόριό τους. Από τις πολλές κατηγορίες πολυεδρικών ολιγομερών σιλεναμισοξανών που είναι γνωστές, οι πλέον υποσχόμενες είναι εκείνες που διαθέτουν κυβική-οκταμερική διαμόρφωση κλωβού και έχουν μία πολυμερίσιμη ή εμβολιάσιμη πλευρική δραστική ομάδα Z (βλέπε σχήμα 1). Οι υπόλοιποι 7 υποκαταστάτες R είναι αλκύλια τα οποία διαθέτουν 20 μέχρι 3 άτομα άνθρακα, και κατά προτίμηση είναι αιθυλικές ομάδες. Στην περίπτωση των συμπολυμερών, οι πολυεδρικές ολιγομερείς σιλεναμισοξάνες συμπολυμερίζονται με μονομερή, κατά προτίμηση (μεθ)ακρυλικά, από τα οποία τουλάχιστον ένα περιέχει υδρόφιλη ομάδα και τουλάχιστον ένα περιέχει προστατευμένη υδρόφιλη ομάδα, η οποία έπειτα από έκθεση σε ακτινοβολία αποπροστατεύεται. Παράδειγμα μονομερούς 25 το οποίο περιέχει υδρόφιλη ομάδα είναι το μεθακρυλικό οξύ. Παράδειγμα μονομερούς το οποίο περιέχει προστατευμένη υδρόφιλη ομάδα, η οποία έπειτα από έκθεση σε ακτινοβολία αποπροστατεύεται, είναι ο μεθακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας. Στο σχήμα 2 απεικονίζεται χαρακτηριστικό συμπολυμερές που περιέχει ομάδες πολυεδρικής ολιγομερούς σιλεναμισοξάνης.

30 Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη δυνατότητα χρήσης των υλικών που προτείνονται για λιθογραφία στα 157 nm, στο VUV και στο EUV. Στόχος της εφεύρεσης αυτής είναι επίσης να παράσχει υλικά που είναι κατάλληλα για λιθογραφία τόσο απλής όσο και διπλής (διστρωματικής) επίστρωσης.

Τα υλικά που προτείνονται χαρακτηρίζονται επί πλέον από το γεγονός ότι οι αλικυλοί

υποκαταστάτες των πολυεδρικών ολιγομερών σιλεναμισοξανών που δε συνδέονται με τη βασική αλυσίδα του πολυμερούς είναι αιθυλικές ομάδες ή οιμάδες παρεμφερούς μεγέθους, δηλ. οιμάδες με 1-3 άτομα άνθρακα, για την αντιμετώπιση προβλημάτων μεταφοράς σχήματος, τραχύτητας, ή/και μεγάλης απορρόφησης στα 157 nm που συναντώνται όταν οι υποκαταστάτες αυτοί είναι κυκλοπεντυλικοί.

ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Απεικονίση πολυεδρικής ολιγομερούς σιλεναμισοξάνης κυβικής-οκταμερικής διαμόρφωσης κλωβού, η οποία έχει μία πολυμερίσιμη ή εμβολιάσιμη 10 πλευρική δραστική ομάδα Z. Οι υπόλοιποι 7 υποκαταστάτες R είναι αλκόλια.

Σχήμα 2 : Απεικόνιση χαρακτηριστικού συμπολυμερούς που περιέχει οιμάδες πολυεδρικής ολιγομερούς σιλεναμισοξάνης.

15 ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΕΦΕΥΡΕΣΗΣ

Παραδείγματα σύνθεσης ομο- και συμπολυμερών

Η παρασκευή των πολυμερών γίνεται με πολυμερισμό μέσω ελευθέρων ριζών των επιμέρους μονομερών παρουσία κατάλληλου εκκινητή πολυμερισμού (J. D. 20 Lichtenhan, Y. A. Otonari, M. J. Catt, *Macromolecules* 1995, 28, 8435-8437). Η σύνθεση λαμβάνει χώρα σε ατμόσφαιρα αζώτου και σε θερμοκρασία 60 °C. Τα μονομερή (10 g συνολικά) διαλύονται σε 30 ml άνυδρου και απαερωμένου τετραϋδροφουρανίου (THF), και ακολούθως προστίθεται 0,01g 2,2'-αζωδι(ισοβουτυλονιτριλίου). Η διάρκεια της αντίδρασης κυμαίνεται από 48 έως 64 25 ώρες. Το μίγμα της αντίδρασης προστίθεται σε μεθανόλη (1000 ml) προκειμένου να καταβυθιστεί το πολυμερές. Ακολούθως, το πολυμερές ξηραίνεται υπό κενό.

Εφαρμόζοντας την ανωτέρω πειραματική πορεία παρασκευάσθηκαν τα ομοπολυμερή του μεθακρυλικού 3-(3,5,7,9,11,13,15-Επτακυκλοπεντυλπεντακυκλο[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]οκτασιλοξαν-1-υλ)προπυλεστέρα 30 (MethacrylCyclopentyl-POSS) και του μεθακρυλικού 3-(3,5,7,9,11,13,15-Επτααιθυλπεντακυκλο[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]οκτασιλοξαν-1-υλ)προπυλεστέρα (MethacrylEthyl-POSS).

Εφαρμόζοντας την ανωτέρω πειραματική πορεία παρασκευάσθηκαν συμπολυμερή του MethacrylCyclopentyl-POSS καθώς και του MethacrylEthyl-POSS με διάφορα

μονομερή [μεθακρυλικό τριτοταγή βουτυλεστέρα (TBMA), μεθακρυλικό οξύ (MA), μηλεϊνικό ανυδρίτη (MAN), ιτακονικό ανυδρίτη (IA), ακρυλικό οξύ (AA) και α-(τριφθορομεθυλο)ακρυλικό οξύ (TAA)], η επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση των οποίων (στην τροφοδοσία) φαίνεται στον πίνακα I.

5

Παραδείγματα αξιολόγησης λιθογραφικής συμπεριφοράς

Παράδειγμα 1

Παρασκευάζεται διάλυμα του συμπολυμερούς 7 σε 1-μεθοξυ-2-προπανόλη (ή 4-μεθυλο-2-πεντανόνη) περιεκτικότητας 5 % κ. β., με απλή ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C). Έπειται προσθήκη ποσότητας φωτοευαίσθητης ουσίας εξαφθοροαντιμωνικού τριφαινυλοσουλφωνίου ίση με 5% κ. β. επί του συμπολυμερούς. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται για την επίστρωση υμενίου σε δισκίο πυριτίου με τη βοήθεια περιστροφέα στις 3000 στροφές ανά λεπτό. Το πάχος του υμενίου μετρήθηκε με μηχανικό προφιλόμετρο, αφού προηγήθηκε θέρμανση σε θερμανόμενη πλάκα θερμοκρασίας 160°C για 3 λεπτά, και βρέθηκε ίσο με 140 nm. Ακολούθησε έκθεση επιλεγμένων περιοχών του υμενίου με ακτινοβολία βαθέως υπεριώδους λάμπας Hg-Xe 500W για διάφορους χρόνους. Αμέσως μετά γίνεται θέρμανση στους 120°C για 2 λεπτά, εμφάνιση του υμενίου με εμβάπτιση του δισκιδίου σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του τετραμεθυλικού αμμωνίου 0,00135 N για 2 min και έκτλυση με απιονισμένο νερό. Οι εκτεθημένες περιοχές διαλύθηκαν σε διαφορετικό ποσοστό ανάλογα με το χρόνο έκθεσης, δηλαδή το πολυμερικό υμένιο επέδειξε συμπεριφορά λιθογραφικού υλικού θετικού τόνου. Η μικρότερη διάσταση που εμφανίστηκε ήταν απομονωμένες γραμμές πάχους 500 nm (100 sec χρόνος έκθεσης). Με παρόμοια διαδικασία, αλλά με έκθεση επιλεγμένων περιοχών του υμενίου με ακτινοβολία 157 nm παρατηρείται λιθογραφική συμπεριφορά θετικού τόνου.

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι

	MethacrylCyclopentyl- POSS	MethacrylEthyl- POSS	TBMA	AA	TAΑ	MA	MAN	IA
Ομοπολυμερές 1	100	-	-	-	-	-	-	-
Ομοπολυμερές 2	-	100	-	-	-	-	-	-
Συμπολυμερές 1	20	-	50	-	10	10	-	10
Συμπολυμερές 2	40	-	30	10	-	-	20	-
Συμπολυμερές 3	-	20	80	-	-	-	-	-
Συμπολυμερές 4	-	30	60	-	-	10	-	-
Συμπολυμερές 5	-	40	40	-	-	10	-	10
Συμπολυμερές 6	-	60	20	-	-	20	-	-
Συμπολυμερές 7	-	30	40	-	-	10	-	20

Παράδειγμα 2

5 Παρασκευάζεται διάλυμα του συμπολυμερούς 7 σε 1-μεθοξυ-2-προπανόλη (ή 4-μεθυλο-2-πεντανόνη) περιεκτικότητας 5 % κ. β., με απλή ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C). Έπειται προσθήκη ποσότητας φωτοευαίσθητης ουσίας εξαφθοροαντιμωνικού τριφαινυλοσουλφωνίου ίση με 5% κ. β. επί του συμπολυμερούς. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται για την επίστρωση υμενίου σε 10 δισκίο πυριτίου με τη βοήθεια περιστροφέα στις 3000 στροφές ανά λεπτό. Το πάχος του υμενίου μετρήθηκε με μηχανικό προφίλόμετρο, αφού προηγήθηκε θέρμανση σε θερματινόμενη πλάκα θερμοκρασίας 160°C για 3 λεπτά, και βρέθηκε ίσο με 140 nm. Στη συνέχεια επιλεγμένες περιοχές του υμενίου εκτίθενται σε ευρεία περιοχή δόσεων με ηλεκτρονική δέσμη ενέργειας 50 keV. Αμέσως μετά γίνεται θέρμανση στους 120°C για 2 λεπτά και εμφάνιση του υμενίου όπως στο παράδειγμα 1. Παρατηρείται επίσης λιθογραφική συμπεριφορά θετικού τόνου. Περιοχές που εκτέθηκαν σε δόσεις μεγαλύτερες από $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ διαλύνονται πλήρως κατά την εμφάνιση. Ελήφθησαν δομές (απομονωμένες γραμμές) μικρότερες από 200 nm.

15 Στη συνέχεια επιστρώνεται AZ 5214 (εμπορική ρητίνη της Clariant), και κατόπιν θερμαίνονται στους 200°C για 20 λεπτά, οπότε και προκύπτει αδιάλυτο πολυμερικό υμένιο πάχους 300 nm. το οποίο είναι κατάλληλο υπόστρωμα για

Παράδειγμα 3

Σε δισκία πυριτίου επιστρώνεται AZ 5214 (εμπορική ρητίνη της Clariant), και κατόπιν θερμαίνονται στους 200°C για 20 λεπτά, οπότε και προκύπτει αδιάλυτο πολυμερικό υμένιο πάχους 300 nm. το οποίο είναι κατάλληλο υπόστρωμα για

διστρωματική λιθογραφία. Κατόπιν στα μισά από τα παραπάνω δείγματα έλαβε χώρα επίστρωση στις 3000 στροφές ανά λεπτό διαλύματος ομοπολυμερούς 1 (βλέπε πίνακα 1) σε 4-μεθυλο-2-πεντανόνη περιεκτικότητας 5 % κ. β., το οποίο είχε παρασκευασθεί με απλή ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C). Ακολούθησε θέρμανση 5 σε θερμαινόμενη πλάκα θερμοκρασίας 160°C για 3 λεπτά. Το πάχος του υπερκείμενου στρώματος βρέθηκε ίσο με 115 nm. Στα υπόλοιπα δείγματα πραγματοποιήθηκαν επιστρώσεις στις 3000 στροφές ανά λεπτό διαλύματος ομοπολυμερούς 2 σε 4-μεθυλο-2-πεντανόνη περιεκτικότητας 5 % κ. β., το οποίο είχε παρασκευασθεί με απλή ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C).
10 Ακολούθησε θέρμανση σε θερμαινόμενη πλάκα θερμοκρασίας 160°C για 3 λεπτά. Το πάχος βρέθηκε ίσο με 110 nm. Έπειτα μετρήθηκε ο ρυθμός εγχάραξης των δύο υλικών σε αντιδραστήρα πλάσματος επαγωγικής σύζευξης ICP (συνθήκες: επαγωγική ισχύς 600 Watt, δυναμικό πόλωσης 100 V, θερμοκρασία ηλεκτροδίου 15°C) σε πλάσμα O_2 (ροή 100sccm, πίεση 10mTorr). Τα δείγματα εγχαράχθηκαν για χρόνους 15 από 2 έως και 15 λεπτά. Η εγχάραξη παρακολουθήθηκε *in situ* με συμβολομετρία laser. Παρατηρήθηκε αμελητέα απώλεια πάχους στα δείγματα που υπέστησαν εγχάραξη έως και 2 λεπτά. Στα δείγματα που υπέστησαν εγχάραξη από 2 έως 15 λεπτά παρατηρήθηκε ελάχιστη απώλεια πάχους, η οποία ήταν μικρότερη στα δείγματα του ομοπολυμερούς 2 (MethacrylEthyl-POSS). Μετρήσεις απώλειας πάχους 20 έγιναν και με μηχανικό προφιλόμετρο. Δεδομένου ότι το σκέτο υπόστρωμα της ρητίνης AZ 5214 εγχαράσσεται σε χρόνο ενός λεπτού, συμπεραίνεται η επιτυχής προστασία της AZ 5214 από τα υπερκείμενα ομοπολυμερή 1 και 2, και συνεπώς η δυνατότητα για χρήση σε διστρωματική λιθογραφία. Τα δείγματα αυτά παρατηρήθηκαν στη συνέχεια σε μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM). Η rms 25 τραχύτητα στην περίπτωση του ομοπολυμερούς 1 ήταν 14,8 nm, ενώ στην περίπτωση του ομοπολυμερούς 2 ήταν μικρότερη από 1 nm. Συμπεραίνεται ότι το ομοπολυμερές 2 (MethacrylEthyl-POSS) παρέχει ομαλότερα υμένια μετά την κατεργασία με πλάσμα και ανθίσταται περισσότερο στο πλάσμα, άρα είναι το πλέον κατάλληλο για διστρωματική λιθογραφία μεγάλης διακριτικής ικανότητας.

30

Παράδειγμα 4

Σύμφωνα με το προηγούμενο παράδειγμα 3 παρασκευάσθηκαν δείγματα με υπόστρωμα AZ 5214. Σε κάθε δείγμα επιστρώθηκε συμπολυμερές το οποίο παρασκευάσθηκε από μίγματα μονομερών διαφορετικής περιεκτικότητας σε

MethacrylEthyl-POSS (συμπολυμερή 3, 4, 5, 6 και 7 του πίνακα Ι). Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με το προηγούμενο παράδειγμα παρακολουθήθηκε η εγχάραξη με συμβολομετρία laser. Διαπιστώθηκε ότι τα δείγματα που είχαν ως υπερκείμενο στρώμα συμπολυμερές το οποίο παρασκευάσθηκε από μίγματα μονομερών που διέθεταν 30% κ. β. περιεκτικότητα σε MethacrylEthyl-POSS και άνω, παρουσίασαν αμελητέα απώλεια πάχους για χρόνο εγχάραξης έως 10 λεπτά. Δεδομένου ότι το σκέτο υπόστρωμα της ρητίνης AZ 5214 εγχαράσσεται σε χρόνο ενός λεπτού, συμπεραίνεται η επιτυχής προστασία της AZ 5214 από τα υπερκείμενα συμπολυμερή τα οποία παρασκευάζονται από μίγματα μονομερών που διαθέτουν 30% κ. β. περιεκτικότητα σε MethacrylEthyl-POSS και άνω. Δηλαδή μίγμα μονομερών που διαθέτει ποσοστό τουλάχιστον 30% κ. β. σε MethacrylEthyl-POSS, παρέχει αντίστοιχα συμπολυμερή των οποίων τα υμένια αρκούν για την προστασία του υποκείμενου στρώματος ρητίνης AZ 5214, και συνεπώς είναι κατάλληλα για διστρωματική λιθογραφία. Επιπλέον, μέτρηση των επιφανειών με AFM έδωσε επιφανειακή τραχύτητα μικρότερη από 1 nm.

20

25

30

Αξιώσεις

5 1. Λιθογραφικό υλικό που εμπεριέχει πολυμερές το οποίο πολυμερές φέρει τουλάχιστον μία ομάδα πολυεδρικής ολιγομερούς σιλεναμισοξάνης και στην οποία ομάδα οι αλκυλικοί υποκαταστάτες οι οποίοι δεν συνδέονται με την βασική αλυσίδα του πολυμερούς περιέχουν μέχρι 3 άτομα άνθρακα.

10 2. Λιθογραφικό υλικό θετικού τόνου που εμπεριέχει πολυμερές το οποίο πολυμερές φέρει τουλάχιστον μία ομάδα πολυεδρικής ολιγομερούς σιλεναμισοξάνης και στην οποία ομάδα οι αλκυλικοί υποκαταστάτες οι οποίοι δεν συνδέονται με την βασική αλυσίδα του πολυμερούς περιέχουν μέχρι 3 άτομα άνθρακα.

15 3. Λιθογραφικό υλικό θετικού τόνου μηχανισμού χημικής ενίσχυσης που εμπεριέχει πολυμερές το οποίο πολυμερές φέρει τουλάχιστον μία ομάδα πολυεδρικής ολιγομερούς σιλεναμισοξάνης και στην οποία ομάδα οι αλκυλικοί υποκαταστάτες οι οποίοι δεν συνδέονται με την βασική αλυσίδα του πολυμερούς περιέχουν μέχρι 3 άτομα άνθρακα.

20 4. Λιθογραφικό υλικό θετικού τόνου μηχανισμού χημικής ενίσχυσης που εμπεριέχει πολυμερές το οποίο πολυμερές φέρει τουλάχιστον μία ομάδα πολυεδρικής ολιγομερούς σιλεναμισοξάνης και στην οποία ομάδα οι αλκυλικοί υποκαταστάτες οι οποίοι δεν συνδέονται με την βασική αλυσίδα του πολυμερούς είναι αιθύλια.

25 5. Λιθογραφικό υλικό θετικού τόνου μηχανισμού χημικής ενίσχυσης που εμπεριέχει (μεθ)ακρυλικό πολυμερές το οποίο πολυμερές φέρει τουλάχιστον μία ομάδα πολυεδρικής ολιγομερούς σιλεναμισοξάνης και στην οποία ομάδα οι αλκυλικοί υποκαταστάτες οι οποίοι δεν συνδέονται με την βασική αλυσίδα του πολυμερούς είναι αιθύλια.

30 6. Λιθογραφική διαδικασία που περιλαμβάνει έκθεση στα 157 nm και στην οποία διαδικασία χρησιμοποιείται λιθογραφικό υλικό που εμπεριέχει πολυμερές το οποίο πολυμερές φέρει τουλάχιστον μία ομάδα πολυεδρικής ολιγομερούς σιλεναμισοξάνης και στην οποία ομάδα οι αλκυλικοί υποκαταστάτες οι οποίοι δεν συνδέονται με τη βασική αλυσίδα του πολυμερούς περιέχουν μέχρι 3 άτομα άνθρακα.

35 7. Λιθογραφική διαδικασία που περιλαμβάνει έκθεση στα 157 nm, ή γενικότερα στο VUV, ή στο EUV, και στην οποία διαδικασία χρησιμοποιείται λιθογραφικό υλικό θετικού τόνου που εμπεριέχει πολυμερές το οποίο πολυμερές φέρει τουλάχιστον μία ομάδα πολυεδρικής ολιγομερούς σιλεναμισοξάνης και στην οποία ομάδα οι αλκυλικοί υποκαταστάτες οι οποίοι δεν συνδέονται με τη βασική αλυσίδα του πολυμερούς περιέχουν μέχρι 3 άτομα άνθρακα.

40 8. Λιθογραφική διαδικασία που περιλαμβάνει έκθεση στα 157 nm, ή γενικότερα στο VUV, ή στο EUV, και στην οποία διαδικασία χρησιμοποιείται λιθογραφικό υλικό θετικού τόνου που εμπεριέχει πολυμερές το οποίο πολυμερές φέρει τουλάχιστον μία ομάδα πολυεδρικής ολιγομερούς σιλεναμισοξάνης και στην οποία ομάδα οι αλκυλικοί υποκαταστάτες οι οποίοι δεν συνδέονται με τη βασική αλυσίδα του πολυμερούς είναι αιθύλια.

45 9. Λιθογραφική διαδικασία διπλής επίστρωσης στην οποία διαδικασία χρησιμοποιείται ως λιθογραφικό υλικό απεικόνισης λιθογραφικό υλικό θετικού τόνου

50

που εμπεριέχει πολυμερές το οποίο πολυμερές φέρει τουλάχιστον μία ομάδα πολυεδρικής ολιγομερούς σιλεναμισοξάνης και στην οποία ομάδα οι αλκυλικοί υποκαταστάτες οι οποίοι δεν συνδέονται με τη βασική αλυσίδα του πολυμερούς περιέχουν μέχρι 3 άτομα άνθρακα.

5

10. Λιθογραφική διαδικασία διπλής επίστρωσης στην οποία διαδικασία χρησιμοποιείται ως λιθογραφικό υλικό απεικόνισης λιθογραφικό υλικό θετικού τόνου που εμπεριέχει πολυμερές το οποίο πολυμερές φέρει τουλάχιστον μία ομάδα πολυεδρικής ολιγομερούς σιλεναμισοξάνης και στην οποία ομάδα οι αλκυλικοί υποκαταστάτες οι οποίοι δεν συνδέονται με τη βασική αλυσίδα του πολυμερούς είναι αιθύλια.

10

15

Περίληψη

5 Περιγράφονται υλικά κατάλληλα για λιθογραφία στην περιοχή του υπεριώδους, περιλαμβανομένης της περιοχής των 157 nm και της περιοχής του άπω υπεριώδους, και σε ηλεκτρονική δέσμη. Τα υλικά αυτά βασίζονται σε νέα ομοπολυμερή και συμπολυμερή που χαρακτηρίζονται από την παρουσία πολυεδρικών ολιγομερών σιλεναμισοξανών στο μόριό τους και είναι κατάλληλα για λιθογραφία τόσο απλής 10 δύσο και διπλής (διστρωματικής) επίστρωσης. Οι άλκυλο υποκαταστάτες των σιλεναμισοξανών που δεν συνδέονται με τη βασική αλινσίδα του πολυμερούς είναι αιθυλικές ή άλλες ομάδες παρεμφερούς ή μικρότερου μεγέθους για την αντιμετώπιση προβλημάτων μεταφοράς σχήματος, τραχύτητας, ή/και μεγάλης απορρόφησης στα 157 nm τα οποία συναντώνται όταν οι υποκαταστάτες αυτοί είναι 15 κυκλοπεντυλικοί.

20

25

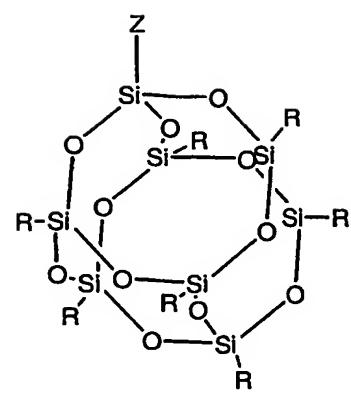
30

35

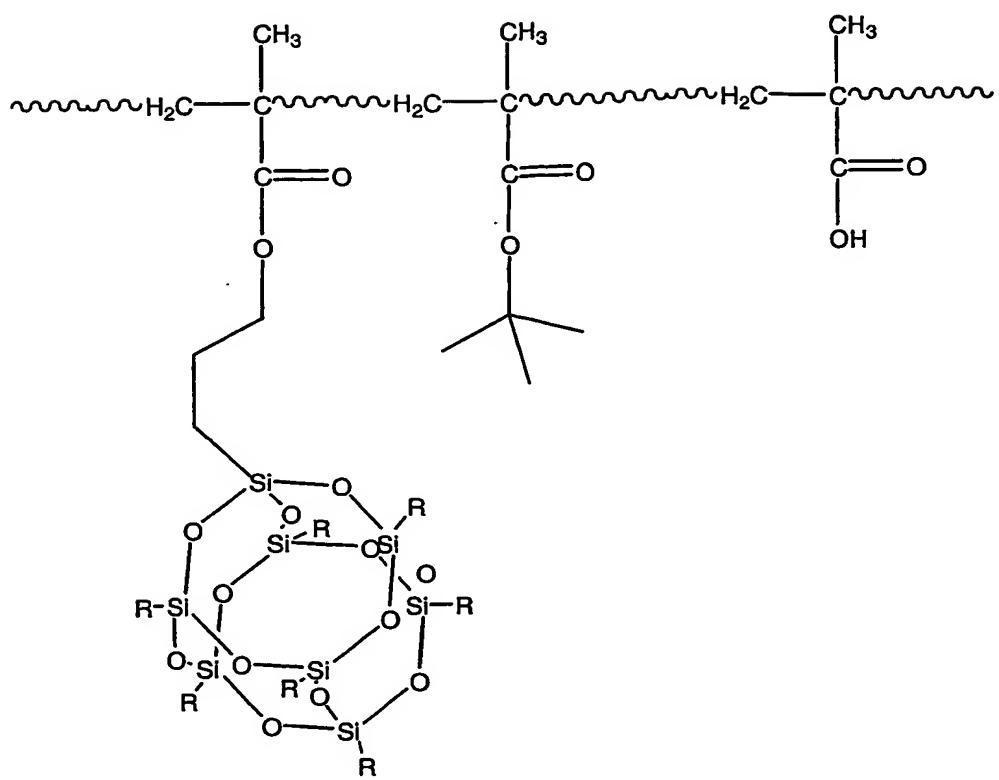
40

45

20020100253



ΣXHMA 1



Σ HMA 2